

SAPO-34 分子筛催化氯甲烷制取 低碳烯烃及再生性能考察

蒋章, 沈本贤*, 赵基钢, 孔令涛

(华东理工大学化学工程联合重点实验室, 上海 200237)

摘要:在固定床反应器中考察了反应温度对 SAPO-34 分子筛催化氯甲烷反应的影响;同时考察了再生温度对 SAPO-34 再生性能的影响,并采用 XRD、SEM、FTIR 等方法对使用前后催化剂进行了表征。结果表明,当反应温度由 400℃ 升高至 475℃ 时,乙烯选择性随温度升高和反应时间延长而增大,丙烯选择性随反应温度升高和反应时间延长而减小;SAPO-34 分子筛再生后,催化剂活性基本恢复,初始乙烯选择性明显增大,丙烯选择性减小;再生温度升高,初始乙烯选择性变化较小,丙烯选择性增大;对比表征结果发现,使用后催化剂与新鲜催化剂相比,结晶度有所下降,催化剂的形貌有一定程度的破坏,红外振动峰的位置与新鲜催化剂基本一致。

关键词:SAPO-34 分子筛;氯甲烷;低碳烯烃;再生性能

中图分类号:TQ429.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0133-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.033

SAPO-34 molecular sieve catalyst for preparation of light olefins from chloromethane and its regeneration properties

JIANG Zhang, SHEN Ben-xian*, ZHAO Ji-gang, KONG Ling-tao

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Conversion of chloromethane to olefins over SAPO-34 catalysts has been investigated at various temperatures in a fix-bed reactor. At the same time, the effect of the regeneration temperature on the regeneration performance of SAPO-34 is investigated. The catalyst is characterized by XRD, SEM, FTIR, and so on. The results show that by increasing reaction temperature and time, the selectivity to ethylene is gradually increased but the selectivity to propylene is reduced. After regeneration, the catalytic activity of SAPO-34 is basically recovered. Its initial selectivity to ethylene is clearly increased while its initial selectivity to propylene is slightly decreased. When the regeneration temperature increases, the initial selectivity to ethylene is slightly changed, but the initial selectivity to propylene is slightly increased. The characterization of the regenerated SAPO-34 shows that the crystallinity is decreased after regeneration. The morphology has a certain extent of damage. The infrared vibrational peaks are consistent with the fresh catalyst.

Key words: SAPO-34 molecular sieve; chloromethane; light olefin; regeneration property

低碳烯烃主要来自于石脑油的蒸汽裂解,随着石油资源的重质化、劣质化和不可再生,许多国家致力于发展非石油生产低碳烯烃路线。近年来,天然气资源的探明储量和开采量不断增加,以天然气为原料生产乙烯和丙烯成为人们研究的重点^[1]。

天然气转化利用有多种可选择的工艺路线,经过了几十年的发展形成了 2 条主要的技术路线:一是天然气直接转化为化工产品,例如甲烷部分氧化制乙烯工艺、甲烷氧化制芳烃工艺,由于甲烷分子非常稳定,由甲烷直接转化为其他化工产品的反应条件苛刻,产物收率低;二是天然气先转化中间产物,

再由中间产物生产其他化工产品,例如天然气制成合成气,通过 F-T 过程,或者以甲醇为中间产物的 MTO/MTP 工艺生产下游产品。近年来,甲烷经氧化氯化制一卤代甲烷(CH_3X , X 指 Cl、Br、I),一卤代甲烷催化转化制取低碳烯烃,该过程反应步骤少,反应条件温和,反应不经过合成气等中间产物,所用氯化氢可以循环使用^[2-5],该过程是极具研究前景的催化反应过程^[6-7]。催化氯甲烷制低碳烯烃的过程与甲醇制烯烃的过程非常相似^[8],催化剂极易积碳失活,需频繁再生^[9]。目前对催化氯甲烷转化的研究主要集中在催化剂筛选和提高 SAPO-34 分子筛的

寿命上,而对 SAPO-34 催化氯甲烷转化的再生性能的报道还比较少。

本文中在固定床反应器上考察了反应温度对 SAPO-34 分子筛催化氯甲烷转化反应影响的基础上,在空气氛围采用不同再生温度对使用后的 SAPO-34 分子筛进行再生的同时对再生后的催化性能进行了考察,同时对使用前后的催化剂采用 XRD、SEM、FTIR 等方法进行了对比研究,为 SAPO-34 催化氯甲烷转化制低碳烯烃工艺研究提供了基础数据。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

拟薄水铝石,分析纯,Al₂O₃ 含量(质量分数) 68.77%,山东淄博金琪化工科技有限公司;硅溶胶,分析纯,SiO₂ 含量 30%,上海应用物理研究所硅溶胶部;磷酸,H₃PO₄ 含量 85%,上海凌峰化学试剂有限公司;三乙胺,分析纯,江西永华精细化学品有限公司。

1.2 SAPO-34 分子筛合成

以拟薄水铝石、硅溶胶和磷酸分别为铝源、硅源和磷源,以三乙胺为模板剂,利用水热合成法制备 SAPO-34 分子筛。分子筛合成物料的摩尔配比为 1.0 Al₂O₃:1.0 P₂O₅:0.6 SiO₂:3.0 TEA:60 H₂O,先将磷源、硅源与去离子水混合,剧烈搅拌 2 h;再逐滴加入硅源,搅拌 2 h;待搅拌均匀后,逐滴加入模板剂,搅拌 12 h;待形成均一混合液后,将上述混合液置于 200 mL 晶化釜中,室温陈化 24 h。再置于 200℃ 烘箱中和自生压力下晶化 24 h,将得到的固液混合物离心分离,固体洗涤至中性,然后在烘箱内于 110℃ 下干燥 6 h,再将其置于马弗炉中 550℃ 焙烧 5 h,即得到 SAPO-34 分子筛原粉;然后压片、破碎并筛分成 40~60 目,待用。

1.3 SAPO-34 分子筛催化及再生性能考察

固定床反应器的管径 $\Phi 10$ mm \times 1.5 mm,管长为 500 mm。称取约 0.72 g 催化剂装入反应器内,在氮气吹扫条件下,将反应器装填催化剂段温度恒定在指定左右,并恒定 1 h;然后通入氯甲烷气体(10 mL/min),同时通入氮气作稀释气(50 mL/min),其中氯甲烷的质量空速(WHSV)为 1.89 h⁻¹,2 股气体进入反应器前汇合,经预热段后,在恒温段催化剂上进行反应,流出反应器;产品中无液相产物,气体产物经碱洗除去氯化氢气体,定时收集后,利用上海海欣色谱仪生产的 GC-920 型气相色谱仪分析产

物组成,PLOT-Al₂O₃ 毛细管(50 mm \times 0.53 mm \times 20 μ m)色谱柱,FID 检测器。

再生性能评价:反应温度为 450℃,通入氯甲烷进行反应;反应一段时间后,停止通入氯甲烷,将反应器装填催化剂段温度升高至特定温度,升温阶段使用 N₂ 吹扫,然后通入空气(100 mL/min),对催化剂进行烧焦再生处理,烧焦时长为 8 h。烧焦结束后,反应器装填催化剂段降温,降温过程中使用 N₂ 吹扫;反应器催化剂段恒定在 450℃ 后,通入氯甲烷继续反应。

评价指标:催化剂的活性使用氯甲烷的转化率(X_A)来评价:

$$X_A = (1 - \varphi_A) \times 100\% \quad (1)$$

采用面积归一法计算产物选择性:

$$S_i = (\varphi_i / \sum \varphi_i) \times 100\% \quad (2)$$

式中, φ_A 是剩余氯甲烷的体积分数; φ_i 是产物中各产物的体积分数。

1.4 催化剂表征

样品晶型在日本理光机电公司的 D/max 2550VB/PC X 射线衍射仪上进行分析,管电压 40 kV,管电流 100 mA,Cu 靶 K α 辐射,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 50^\circ$ 。样品的表面形貌采用日本电子株式会社的 JSM-6360LV 真空扫描式电子显微镜观察,将粉末样品用导电胶粘贴在样品台上,送样品室分析。样品的红外光谱在赛默飞公司的 NICOLET 6700 傅里叶红外光谱仪上进行分析;将样品按质量比为 1:200 比例与溴化钾混合,研磨压片。扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 反应行为考察

反应温度对氯甲烷转化率的影响如图 1(a)所示,随反应温度的升高,氯甲烷的转化率升高。当反应温度分别为 450、475℃ 时,氯甲烷转化率在短时间内随时间延长而增大,然后逐渐减小,这可能是由于在较高的反应温度下,氯甲烷在转化反应过程中形成了更多的积碳物种,生成的积碳物种可作为氯甲烷转化反应的活性中心,活性中心增加,致使氯甲烷转化率增大。而反应温度越高,催化剂失活速率越快,这可能是由于反应温度越高,积碳形成速率越快,生成的积碳堵塞分子筛孔道并覆盖活性中心,致使氯甲烷转化率迅速降低。

SAPO-34 分子筛催化氯甲烷反应的产物主要包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烯、C₄+ 烷烃

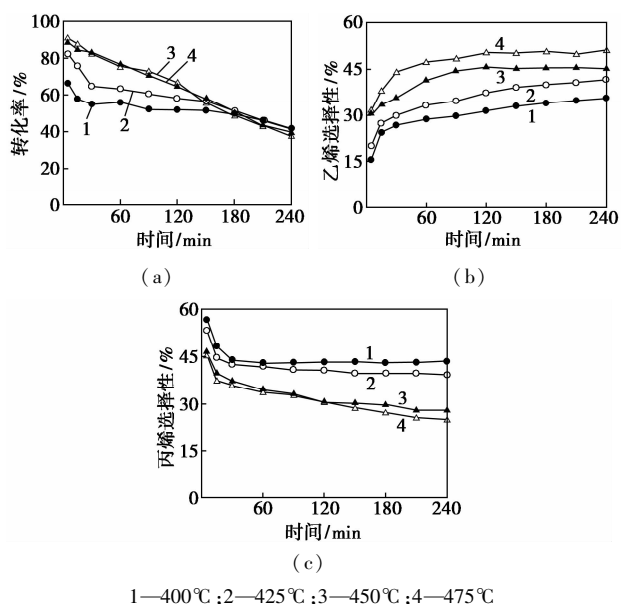


图1 反应温度对 SAPO-34 催化氯甲烷反应的影响

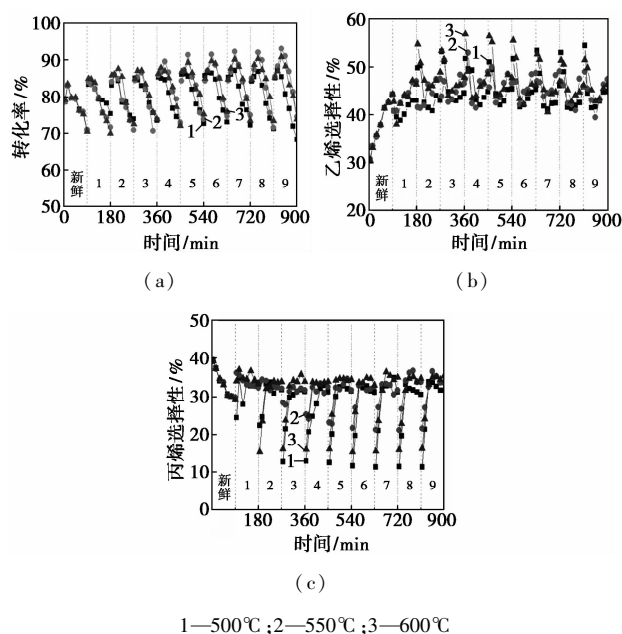


图2 氯甲烷转化率随时间变化

及氯化氢等,并未出现液相产物和氯代烃类,本文中只列举了乙烯和丙烯这2种主要产物。SAPO-34催化氯甲烷转化反应的主要产物选择性如图1(b)、(c)所示。随反应时间延长和温度升高,乙烯选择性增大,丙烯选择性减小。这可能是在氯甲烷转化过程中生成的积碳堵塞分子筛孔道,限制了丙烯的扩散,在传递过程中发生了副反应,故丙烯选择性随反应时间的延长缓慢降低。Haw等^[10]的研究结果表明,在甲醇制烯烃反应中,生成的初始产物可进一步发生烯烃甲基化、聚合和氢转移等二次反应,而反应温度升高加速了这些副反应的发生,使丙烯选择性降低。

2.2 催化剂再生性能

SAPO-34催化氯甲烷转化制低碳烯烃的过程是快速失活过程,因此催化剂的再生性能对其催化氯甲烷转化反应极为重要^[11-13]。反应温度为450°C,在空气氛围下选择不同的再生温度,对催化剂的再生性能进行考察。SAPO-34分子筛催化氯甲烷反应的再生性能如图2所示。由图2(a)可得,分别在500、550、600°C下再生后,SAPO-34均具有较高的催化活性。500°C时再生,随再生次数的增加,催化剂失活速率加快;550、600°C下再生多次后,催化剂的催化活性与新鲜催化剂相当。这可能是低温再生时,随再生次数增加,未完全除去的积碳堵塞分子筛孔道,催化剂失活速率加快,而再生温度升高,分子筛孔道内的积碳清除更为彻底,催化剂能保持较高的活性。

图2(b)、(c)所示为不同温度再生产物选择性随时间变化。由图2(b)、(c)可知,不同温度第一次再生后,初始乙烯选择性均接近40%,而新鲜催化剂上初始乙烯选择性约为20%,这可能是SAPO-34分子筛催化氯甲烷反应需经历诱导期,在诱导期阶段形成“碳池”,“碳池”与分子筛的酸性位构成了反应中心^[13-14],由于少量积碳未完全清除,使反应初期的活性中心增加,故在反应初期乙烯选择性增大。随反应时间延长,再生后的SAPO-34上的乙烯选择性与新鲜SAPO-34上的乙烯选择性基本一致,均保持在40%左右。再生温度有利于提升初始丙烯选择性,但仍低于新鲜催化剂上的初始丙烯选择性,这可能是由于在较低的温度下再生,分子筛孔道中残留的积碳较多,反应初期活性中心数目的增加使丙烯更易发生烯烃甲基化等反应^[14],故初始丙烯选择性减小。再生后的SAPO-34上丙烯选择性随反应时间的延长而逐渐增加,并最终保持在35%左右。

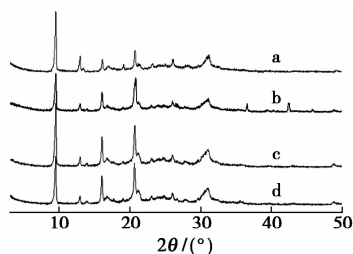
2.3 催化剂表征

在空气氛围下,采用不同的温度再生,SAPO-34分子筛催化剂的催化活性基本能恢复,而产物的选择性受再生温度影响明显。为此,有必要研究不同再生温度再生后催化剂的物化性质变化情况。

2.3.1 XRD 表征

图3中是再生9次后催化剂与新鲜催化剂的XRD图谱,在 $2\theta = 9.5、15.9、17.8、20.5、25.8、30.5^\circ$ 附近均出现了SAPO-34分子筛的特征峰,没

有杂晶峰和宽包峰存在。

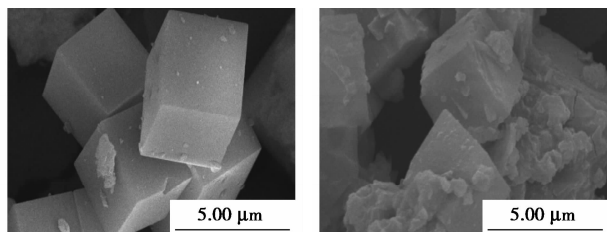


a—新鲜;b—500℃再生;c—550℃再生;d—600℃再生

图 3 催化剂 XRD 图谱

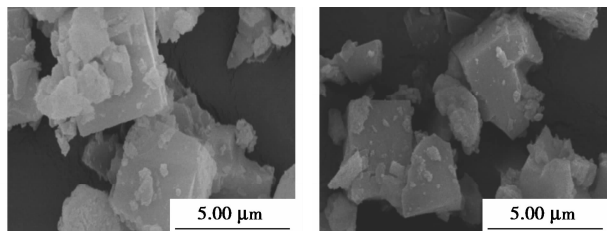
2.3.2 SEM 表征

图 4 中所示是新鲜催化剂与再生 9 次后催化剂的 SEM 图,其中 a, b, c, d 分别代表新鲜催化剂, 500、550、600℃下再生 9 次后催化剂。新鲜 SAPO-34 催化剂呈规整的立方体,粒径为 2~3 μm;而再生 9 次后催化剂的晶体形貌有一定程度的损坏。



(a)新鲜

(b)500℃再生



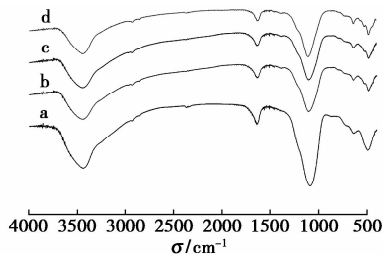
(c)550℃再生

(d)600℃再生

图 4 催化剂 SEM 图

2.3.3 FTIR 表征

新鲜催化剂与再生 9 次后催化剂的 FTIR 结果如图 5 所示,其中 3 427、1 633 cm^{-1} 是晶格水和羟基的振动谱带,1 100、730、480 cm^{-1} 分别是 SAPO-



a—新鲜;b—500℃再生;c—550℃再生;d—600℃再生

图 5 催化剂 FTIR 图谱

34 分子筛骨架中 O-P-O、Al-O、 SiO_4 的振动谱带^[15]。从图 5 可以看出,再生 9 次后催化剂的红外振动峰与新鲜催化剂基本一致,说明多次烧焦之后,SAPO-34 催化剂的骨架结构未发生变化。

3 结论

(1)SAPO-34 分子筛催化氯甲烷反应,温度由 400℃ 升高至 475℃,乙烯初始选择性由 15% 增大至 30%,且随反应时间延长而增大;丙烯初始选择性由 58% 减小至 46%,且随反应时间延长而减小;丙烷反应选择性随温度升高而减小,随反应时间延长先增大后减小;丁烯反应选择性随温度升高和反应时间延长而减小;产物中乙烯、丙烯和丁烯选择性之和在 80% 以上。

(2)不同温度再生 SAPO-34 分子筛,催化剂的催化活性基本能恢复,但是不同温度再生,对产物选择性产生明显影响,特别是乙烯和丙烯。相同再生温度,随着再生次数的增加,产物的选择性也会变化。

(3)再生 9 次后催化剂与新鲜催化剂相比,结晶度有所下降,催化剂的形貌有一定程度的破坏,红外振动峰的位置与新鲜催化剂基本一致。

参考文献

- [1] Alvarez-Galvan M C, Mota N, Ojeda M, *et al.* Direct methane conversion routes to chemicals and fuels[J]. *Catal Today*, 2011, 171: 15-23.
- [2] Butter S A A, Jurewicz T, Kaeding W W. Conversion of alcohols, mercaptans, sulfides, halides and/or amines: US, 3894107 [P]. 1975-07-08.
- [3] Olah G A, Felberg J D, Trivedi N J, *et al.* Selectivity monohalogenation of methane over supported acid or platinum metal catalysts and hydrolysis of methyl halides over g-Alumina-supported metal oxide/hydrolysis catalysts. A feasible path for the oxidative conversion of methane into methyl alcohol/dimethyl ether[J]. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 7097-7105.
- [4] Taylor C E, Noceti R P. Conversion of methane to gasoline-range hydrocarbons. Proceeding 9th international congress on catalysts [J]. Calgary Chen Institute of Canada, 1988, 2: 990-997.
- [5] Taylor C E, Noceti R P, Schehl R R. Direct conversion of methane to liquid hydrocarbons through chlorocarbon intermediates[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, 36: 483-489.
- [6] Taylor C E. Conversion of substituted methane over ZSM-catalysts [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2010, 130: 3633-3638.
- [7] Kong L T, Shen B X, Zhao J G, *et al.* Comparative study on the chloromethane to olefins reaction over SAPO-34 and HZSM-22[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 16324-16331.
- [8] 张大治,魏迎旭,沈江汉,等. 氯甲烷在镁修饰的 ZSM-5 分子筛催化剂上催化转化研究[J]. *天然气化工*, 2006, 31(3): 14-18.

表 1 高炉炉顶煤气脱氯剂的化学成分 %

项目	Ca(OH) ₂	NaCO ₃	ZnO	Al ₂ O ₃
质量分数	71~81	3	5	6
项目	膨润土	A	B	C
质量分数	5~15	0~15	0~15	0~15

1.2 脱氯剂孔隙结构的分析

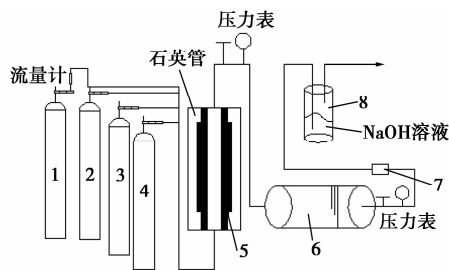
焙烧后的脱氯剂采用美国 Quantachrome 公司生产的 QUADRASORB-evo 型氮气吸附仪对其孔隙结构进行表征,仪器孔径测量范围为 0.35~500 nm。实验测试前样品首先在 150℃ 下保温抽真空 0.5 h,以便充分把样品中水汽烘干去除;然后在 300℃ 下抽真空预处理 5 h,保证样品中杂质充分被脱除。然后以体积分数大于 99.99% 的高纯氮气为吸附质,在液氮冷却的条件下测定不同相对压力下的氮气吸附量,从而得到样品的吸附脱附等温线。以样品的吸附等温线为基础,采用 BET 法和 BJH 法分别对样品的比表面积、平均孔径、孔容进行表征。

1.3 脱氯剂性能检测实验

高炉炉顶煤气具有流量大、流速快等特点,要求脱氯剂床层在保证一定孔隙的条件下将 HCl 脱除。因此,实验以脱氯剂的脱氯性能和机械强度为脱氯剂性能的评价标准,脱氯剂的穿透氯容量为其脱氯性能的评价指标,脱氯剂的径向抗压碎强度均值为其机械强度的评价指标。

用 HCl 气体脱除试验装置对脱氯剂的脱氯性能进行检测,试验装置(见图 1)由气源、固定床反应器和尾气分析部分组成。固定床反应器由石英管组成,脱氯试验的料层高径比控制为 3。实验条件:装填粒径为 4 mm 的脱氯剂 50 mL;高铝球(惰性材料)100 mL;空速 1 000 h⁻¹;脱氯温度 150℃;实验用煤气为由 HCl、CO、CO₂、H₂O、N₂ 混合而成的模拟高炉煤气,其中 HCl 的体积分数为 0.1% (高于高炉正常生产中煤气的最高 HCl 浓度),CO、CO₂ 的体积分

数分别为 25%、15%,H₂O 含量保持 10 g/m³ (水蒸汽采用 HEV 系列高精度实验室水蒸汽发生器定流速添加),N₂ 为平衡气。高炉炉顶净煤气经 HCl 脱除净化后尾气中 HCl 气体体积分数超过 10⁻⁶ 时,认为脱氯剂已经被穿透,脱氯剂穿透时吸收氯的质量分数称之为穿透氯容量。氯容量采用 Everlution 300 紫外可见分光光度计测量,实验后取料层中间位置的脱氯剂进行穿透氯容测量。以随机抽取的 20 粒脱氯剂的径向抗压碎强度平均值为脱氯剂的径向抗压碎强度均值,用颗粒强度测定仪测定。



1—HCl;2—N₂;3—CO;4—CO₂;5—加热炉;
6—气固反应器;7—HCl 气体检测仪;8—尾气吸收装置

图 1 HCl 气体脱除试验装置图

2 实验结果与讨论

实验以造孔剂的种类、造孔剂含量、脱氯剂焙烧时间为变量因素,采用混捏法制备不同高炉炉顶煤气脱氯剂。利用比表面积分析仪测定脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容,利用图 1 所示装置测定脱氯剂的穿透氯容量,利用颗粒强度测定仪测定脱氯剂的径向抗压碎强度。

2.1 造孔剂种类对脱氯剂孔隙结构及其性能的影响

由表 2 和表 3 可以看出,聚乙二醇为造孔剂的脱氯剂具有较高的比表面积和孔容,分别为 19.185 m²/g、0.064 cm³/g;平均孔径为 18.708 nm,较为适宜。这是因为聚乙二醇在脱氯剂中分散度好,挥发

rect insight into the primary conversion with coked deposition[J]. Chem Comm,2009,9:5999-6001.

[13] Wei Y X,Zhang D Z,Liu Z M,et al. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over H-SAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR[J]. J Catal,2006,238(1):46-57.

[14] Park J W,Soe G. IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities[J]. Appl Catal A: Gen,2009,356(2):180-188.

[15] Tan J,Liu Z M,Han X W,et al. Crystallization and Si incorporation mechanism of SAPO-34[J]. Microporous and Mesoporous Material,2002,53:97-108. ■

(上接第 136 页)

[9] Olsbye U,Saure O V,Svelle S,et al. Methane conversion to light olefins-how does the methyl halide route differ from the methanol to olefins(MTO) route? [J]. Catalysis Today,2011,171:211-220.

[10] Haw J F,Song W G,David M,et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res,2003,36(5):317-326.

[11] Qi G Z,Xie Z K,Yang W M,et al. Behaviors of coke deposition on SAPO-34 catalyst during methanol conversion to light olefins[J]. Fuel Process Technol,2007,88:437-441.

[12] Wei Y X,Zhang D Z,Chang F X,et al. Ultra-short contact time conversion of chloromethane to olefins over pre-coked SAPO-34:Di-